

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241539

(43)Date of publication of application : 28. 08. 2002

(51)Int. Cl. C08L 7/00
C08K 3/04
C08K 5/098
C08L 9/00
C08L 11/00
F16F 1/36
F16F 15/08

(21)Application number : 2001-042428

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 19. 02. 2001

(72)Inventor : NISHIGAMI TAKESHI
CHITO KAZUNARI
OHARA RIICHIRO

(54) RUBBER COMPOSITION, AND VIBRATION-PROOF RUBBER MEMBER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition having improved anti-setting properties at a temperature range from a normal temperature to a high temperature without reducing the durability even in a long-period use while keeping the high damping properties.

SOLUTION: This rubber composition comprises a rubber component comprising a single natural rubber, or both of the natural rubber and a dienic synthetic rubber, and a metallic soap of an organic acid having a hydroxy group. The metallic soap composed of a ≥ 4 C saturated fatty acid having more than one hydroxy groups is suitable for the metallic soap of the organic acid, and concretely the metallic soap of 2-ethylhexonic acid is suitable.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the rubber composition in which setting-proof nature has been improved, and the vibration proof rubber member using it.

It is related with the rubber composition used suitably for various kinds of vibration proof rubber members used in detail in order to absorb vibration and noise in the floor of various vehicles, such as a car, and a building construction object, machinery, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, various vibration proof rubber members are used for vehicles, such as a car, for the purpose of vibration and reduction of noise. In order to improve the performance of this vibration proof rubber member, it is small required in a dynamic factor (a dynamic spring constant / ** load rate) as the characteristic that a damping coefficient should be enlarged.

[0003] Although various proposals are made to this military requirement, since the attenuation disposition top ingredient of hyperactive carbon black or others is used, with the conventional high attenuation nature rubber composition, there is a problem that endurance and setting-proof nature get worse by prolonged use.

[0004] In Japanese Patent Application No. No. 364323 [11 to], for example, 50 to 90 % of the weight of crude rubber, As opposed to rubber composition 100 weight section which the vinyl group content in a butadiene part becomes from 45% of the weight or more of styrene butadiene rubber [50 to 10 % of the weight of], The damping coefficient is increased maintaining the dynamic factor of a low level, when iodine adsorption blends 20-50mg/g of carbon black with 2.5 to sulfur 5 weight section. However, in order to enlarge [this combination] a damping coefficient, when fatigue durability and setting-proof nature get worse and it actually uses it as a vibration proof rubber member by having blended the above-mentioned styrene-butadiene rubber, durable conditions may be unable to use it with a severe product.

[0005] This invention is made in view of the above-mentioned problem, and an object of this invention is to provide the rubber composition which can improve setting-proof nature, without spoiling endurance also in prolonged use.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Without spoiling endurance by blending specific metallic soap with a rubber composition of a crude rubber system, while inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned point, this invention person finds out that setting-proof nature is improvable, and came to complete this invention.

[0007] That is, this invention relates to a rubber composition containing a rubber composition which consists of a synthetic rubber with a crude rubber independent or crude rubber, and an unsaturated bond, and organic acid metallic soap with a hydroxyl group.

[0008] This invention relates to a rubber composition containing a rubber composition which consists of a synthetic rubber with a crude rubber independent or crude rubber, and an unsaturated bond again, and metallic soap with gelling capacity power.

[0009] This invention relates to a vibration proof rubber member which uses these rubber compositions further.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the matter relevant to operation of this invention is explained in detail.

[0011] The rubber composition used for the rubber composition of this invention uses together crude rubber independence, or crude rubber and a synthetic rubber with an unsaturated bond. As a synthetic rubber with an unsaturated bond, butadiene rubber (BR), styrene butadiene rubber (SBR), Diene system synthetic rubbers, such as nitrile rubber (NBR), polyisoprene rubber (IR), and chloroprene rubber (CR), Isobutylene isoprene rubber (IIR), halogenated butyl rubber, ethylene propylene rubber (EPDM), Urethane rubber (U), silicone rubber (Q), acrylic rubber (ACM, ANM), epoxidation crude rubber (ENR), acrylate butadiene rubber (ABR), etc. are mentioned, and a diene system synthetic rubber is preferred also in it. Such rubbers may be mixed with crude rubber combining two or more sorts, even if it mixes with crude rubber only by one sort.

[0012] When using together crude rubber and a synthetic rubber with the above-mentioned unsaturated bond, it is preferred for both blending ratio to consider it as 50 to 5 % of the weight of synthetic rubbers with 50 to 95 % of the weight of crude rubber and an unsaturated bond.

[0013] The metallic soap blended with the above-mentioned rubber composition in the rubber composition of this invention is metal salt of organic acid with a hydroxyl group. Saturated fatty acid, such as stearic acid generally used in the rubber composition, forms a complex with a flower of zinc in crosslinking reaction, and this complex is that a rubber accelerator forms a complex further, and advances crosslinking reaction. It is thought that it forms a complex like the above-mentioned fatty acid, and contributes it to crosslinking reaction although the organic acid metallic soap with the hydroxyl group used by this invention is a consistency fluid or a solid in ordinary temperature. A vulcanization reaction is not checked although scorching stability increases with a hydroxyl group in that case. And it is thought for the consistency by this hydroxyl group forming a hydrogen bond, and the characteristic which distributes easily and forms gel into hydrocarbon of a rubber composition that the setting-proof nature (namely, compression set property) in an elevated temperature is improved from ordinary temperature. If it is metallic soap with this gelling capacity power, it is usable, without being limited to organic acid metallic soap with the above-mentioned hydroxyl group.

[0014] In the above-mentioned metallic soap, fatty acid, especially with a carbon numbers of four or more fatty acid are preferred as organic acid. A vulcanization reaction may be checked in with a carbon number of three or less fatty acid. Any of saturated fatty acid and unsaturated fatty acid may be sufficient as fatty acid. Although this organic acid may be fatty acid which has a single hydroxyl group in a chain, it is preferred for it to use the fatty acid which has two or more hydroxyl groups in a chain from the viewpoint of heightening gelling capacity power, and it is using the fatty acid which has a hydroxyl group three or more more preferably. As metal combined with organic acid, aluminum, Ca, Co, Fe, Mn, Zr, Pb, Zn, etc. are mentioned. It is preferred for the content of this metal that it is 5 % of the weight or more.

[0015] Specifically as the above-mentioned metallic soap, it is preferred to use metal salt of aldonic acid or alkyl aldonic acid. the aldose (aldotriose.) which is a monosaccharide in which aldonic acid has an aldehyde group It is polyhydroxy monocarboxylic acid produced by oxidizing gently in aldehyde groups, such as aldotetrose, aldopentose, and aldohexose, and metal salt of this aldonic acid and metal salt of the alkyl aldonic acid which has an alkyl group in a side chain are used suitably. Especially as this alkyl group, although not limited, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, etc. are mentioned. As metallic soap, metal salt, such as aluminum

of hexonic acid, especially 2-ethylhexonic acid, Ca, Co, Fe, Mn, Zr, Pb, and Zn, is more specifically mentioned, and Zn salt and aluminum salt of 2-ethylhexonic acid are preferred especially from the strength of gelling capacity power.

[0016]As for this metallic soap, it is preferred to carry out 0.5-10 weight-section combination to rubber composition 100 weight section, and it is carrying out 1-5 weight-section combination more preferably. in less than 0.5 weight sections, the addition effect is small, and if ten weight sections are exceeded, a vulcanization reaction may be checked or the setting-proof nature in an elevated temperature may get worse.

[0017]In the rubber composition of this invention, it is preferred to contain carbon black with a mean particle diameter of 80 nm or less. By adding this specific carbon black, high attenuation nature can be given and it can do [using effectively as a rubber vibration insulator composition, or]. It is preferred for this carbon black to carry out 10-80 weight-section combination to rubber composition 100 weight section.

[0018]Other attenuation disposition top agents can also be added instead of adding such specific carbon black. As an attenuation disposition top agent, resin, such as ester of olefin system petroleum resin, aliphatic series and aromatic copolymerization resin, phenol resin, rosin, and rosin and cyclopentadiene system resin, blown asphalt, etc. are mentioned. It is preferred for this attenuation disposition top agent to carry out 2-30 weight-section combination to rubber composition 100 weight section.

[0019]Sulfur, flower of zinc, and rubber accelerator other than each above-mentioned ingredient are added by the rubber composition of this invention, and various additive agents, such as process oil, a wax, and an antiaging agent, can usually be further added to it if needed. Before long, as for sulfur, it is preferred to carry out a rubber 100 weight-section pair, and to carry out 0.5-5 weight-section combination, and the rubber 100 weight-section pair of the flower of zinc is carried out, and it is preferred to carry out 2-10 weight-section combination.

[0020]As the above-mentioned rubber accelerator, a thiazole system rubber accelerator, a sulfenamide system rubber accelerator, a dithiocarbamate system rubber accelerator, and a thiuram system rubber accelerator are mentioned. The rubber 100 weight-section pair of this rubber accelerator is carried out, and it is preferred to carry out 0.5-5 weight-section combination.

[0021]The vibration proof rubber member of this invention is obtained by carrying out vulcanization molding of the rubber composition explained above by a publicly known method, and can be applied to various kinds of vibration proof rubber members used in order to absorb vibration and noise in the floor of various vehicles, such as a car, and a building construction object, machinery, etc. It is preferred to apply to the severe vibration proof rubber member for vehicles of durable conditions especially also in it in this invention.

[0022]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0023](Example 1 and the comparative example 1) Using crude rubber (RSS#3) as a rubber composition, they were blended with this as carbon black (trade name: ceased one V, Tokai Carbon Co., Ltd. make) with a mean particle diameter of 65 nm and various additive agents were shown in the following table 1, and the rubber vibration insulator composition of Example 1 and the comparative example 1 was prepared. At that time, in Example 1, the amount part addition of duplexs of the zinc salt (Zinc 2-ethyl hexoate, a metal content = 18 % of the weight) of 2-ethylhexonic acid was carried out as metallic soap, and the amount part addition of duplexs of

the stearic acid usually used instead of metallic soap was carried out by the comparative example 1. (*1) in front trade name:Sant FREX 13 (made by FUREKISHISU) and (*2), Trade name : antigen RD (made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) and (*3), The No. 3 flower of zinc (made by Mitsui Mining & Smelting) and (*4) N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (trade name: Nocceler NS-P, Ouchi Shinko Chemical make) and (*5), Tetramethylthiurammonosulfide (trade name: Nocceler TS, Ouchi Shinko Chemical make) and (*6) are trade name:Santogard PVI (made by FUREKISHISU).

[0024]About each obtained rubber vibration insulator composition, while measuring Mooney viscosity and scorching, vulcanization characteristics were evaluated. In order to evaluate the rubber physical property of a class product, vulcanization molding (for [150 **x] 20 minutes) of the test piece of a prescribed dimension is carried out, Rubber hardness, a 100% modulus, a 300% modulus, breaking strength, elongation after fracture, tearing strength, a compression set, endurance (extension fatigability), a ** load rate, a dynamic spring constant, tandelta, and a dynamic factor (a dynamic spring constant / ** load rate) were measured. A result is shown in the following table 1.

[0025]Mooney viscosity and scorching were measured according to JIS K 6300.

[0026]Rubber hardness was performed by the way JIS K 6253, a modulus, breaking strength, and elongation after fracture apply to JIS K 6251, tearing strength applies to JIS K 6252, and a compression set applies to JISK 6262, respectively. It measured [compression set] as a heat treatment condition at the time of compression about two kinds of conditions, an elevated temperature (70 **x 22 hours) and low temperature (40 **x 168 hours), at that time. It expresses with the rate of a compression set (%), and the index display which set the compression set of the comparative example 1 to 100 to the table.

[0027]About endurance, the number of times until it makes it elongate, respectively and fractures a test piece (40 mm in length, 5 mm in width, and 0.5 mm in thickness) at 60% and 100% with the pitch of 5 Hz was measured.

[0028]About a ** load rate, a dynamic spring constant, and tandelta, it measured using a test piece 50 mm in diameter, and 25 mm in height. By the ** load rate, load to the shear direction was set to 2kN - 1kN at that time. At a dynamic spring constant and tandelta, **25% of displacement was applied to the shear direction with the pitch of 5 Hz.

[0029](Example 2 and the comparative example 2) Using crude rubber (RSS#3) as a rubber composition, they were blended with this as the above-mentioned carbon black and various additive agents were shown in the following table 1, and the rubber vibration insulator composition of Example 2 and the comparative example 2 was prepared. And each rubber physical property was measured like Example 1 and the comparative example 1 about each obtained rubber composition. About the compression set, the rate of a compression set (%) and the index display which set the compression set of the comparative example 2 to 100 are shown.

[0030](Example 3 and the comparative example 3) Using crude rubber (RSS#3) and butadiene rubber (trade name: neo cis- BR60, Enichem Co., Ltd. make) as a rubber composition, they were blended with this as the above-mentioned carbon black and various additive agents were shown in the following table 1, and the rubber vibration insulator composition of Example 3 and the comparative example 3 was prepared. And each rubber physical property was measured like Example 1 and the comparative example 1 about each obtained rubber composition. About the compression set, the rate of a compression set (%) and the index display which set the compression set of the comparative example 3 to 100 are shown.

[0031]

[Table 1]

		比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3	実施例 3
配 合	天然ゴム	100	100	100	100	80	80
	ブタジエンゴム					20	20
	カーボンブラック	40	41	60	62	35	36
	プロセスオイル	5	5				
	ワックス	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤6C (*1)	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤RD (*2)	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華 (*3)	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2		2		2	
	2-エチルヘキシル酸の亜鉛塩		2		2		2
	硫 黄	2.0	2.0	2.0	2.0	1.2	1.2
	加硫促進剤NS (*4)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
	加硫促進剤TS (*5)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
	加硫遅延剤 (*6)	0.2	0.2	0.2	0.2		
ムーニー粘度(100°C)		52	56	85	74	57	63
スコーチ(125°C)t5		31	35	25	24	20	21
t35		33	38	27	25	22	24
加硫 特性	ML (dNm)	1.7	1.7	2.3	2.8	2.1	2.2
	MH (dNm)	11.6	11.3	17.0	18.1	14.6	14.4
	t50 (min)	7.6	8.8	6.7	7.1	5.7	6.5
	t90 (min)	9.7	10.9	8.6	8.9	7.5	8.4
硬さ Hs		46	45	59	59	52	52
100%モジュラス (MPa)		1.5	1.4	2.9	2.9	2.0	1.9
300%モジュラス (MPa)		7.4	7.0	14.9	15.6	9.5	9.4
破断強度TB (MPa)		26.6	27.1	23.5	24.5	22.2	18.8
破断伸びEB (%)		610	650	480	490	530	470
引裂強度TR (kN/m)		45	45	51	46	50	48
圧縮永 久歪み CS	70°C×22hrs (%)	19.0	17.0	18.2	16.5	13.1	12.0
	(指数)	100	89	100	91	100	92
	40°C×168hrs (%)	14.1	11.7	12.2	10.0	10.3	8.6
耐久性	(指数)	100	83	100	82	100	83
	60%伸張 (万回)	83	82	38	42	210	470
	100%伸張 (万回)	11	13	10	10	16	19
静バネ定数 (kg/mm)		12.0	11.9	21.0	20.9	16.2	16.1
動バネ定数 (kg/mm)		15.5	15.3	25.9	26.0	20.0	20.1
tan δ		0.053	0.053	0.076	0.075	0.065	0.065
動倍率		1.29	1.29	1.23	1.24	1.24	1.25

[0032]The result was as being shown in Table 1, and the setting-proof nature (compression set property) in the pyrosphere was improved from ordinary temperature, without spoiling endurance, maintaining high attenuation nature with the rubber composition of Examples 1-3 compared with the rubber composition of the comparative examples 1-3.

[0033]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention, the organic acid metallic soap of hydroxyl group content is used.

Therefore, the rubber composition and vibration proof rubber member which have low setting nature by a pyrosphere are obtained from ordinary temperature, without spoiling endurance also in prolonged use, with high attenuation nature maintained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-241539
(P2002-241539A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	3 J 0 4 8
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	3 J 0 5 9
	5/098		4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
	11/00		
		11/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-42428(P2001-42428)	(71) 出願人	000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(22) 出願日	平成13年2月19日 (2001.2.19)	(72) 発明者	西上 猛 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	千藤 和成 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
		(74) 代理人	100059225 弁理士 藤田 璋子 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた防振ゴム部材

(57) 【要約】

【課題】 高減衰性を維持したまま、長期間の使用においても、耐久性を損なうことなく、常温から高温域での耐へたり性を改良したゴム組成物を提供する。

【解決手段】 天然ゴム単独又は天然ゴムとジエン系合成ゴムからなるゴム成分と、水酸基を持つ有機酸金属石鹸と、を含有するゴム組成物。該有機酸金属石鹸としては、複数の水酸基を持つ炭素数4以上の飽和脂肪酸が好適であり、具体的には、2-エチルヘキソン酸の金属塩が好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】天然ゴム単独又は天然ゴムと不飽和結合を持つ合成ゴムからなるゴム成分と、水酸基を持つ有機酸金属石鹸と、を含有するゴム組成物。

【請求項2】前記有機酸が炭素数4以上の脂肪酸であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】前記有機酸が複数の水酸基を持つことを特徴とする請求項1又は2に記載のゴム組成物。

【請求項4】前記有機酸と結合する金属がAl、Ca、Co、Fe、Mn、Zr、Pb及びZnからなる群より選択された少なくとも1種であり、金属含有量が5重量%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項5】前記金属石鹸がアルドン酸又はアルキルアルドン酸の金属塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項6】天然ゴム単独又は天然ゴムと不飽和結合を持つ合成ゴムからなるゴム成分と、ゲル化能力を持つ金属石鹸と、を含有するゴム組成物。

【請求項7】前記ゴム成分100重量部に対して前記金属石鹸を0.5～10重量部配合したことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項8】平均粒子径80nm以下のカーボンブラックを含有する請求項1～7のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載のゴム組成物を用いてなる防振ゴム部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐へたり性が改善されたゴム組成物及びそれを用いた防振ゴム部材に関するものであり、詳細には、自動車等の各種車両、建築構造体の床、機械などにおいて振動や騒音を吸収するために用いられる各種の防振ゴム部材に好適に用いられるゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般に、自動車などの車両には、振動や騒音の低減を目的として各種防振ゴム部材が用いられている。かかる防振ゴム部材の性能を高めるためには、特性として、動倍率（動バネ定数/静バネ定数）を小さく、かつ、減衰係数を大きくすることが要求される。

【0003】この要求性能に対して様々な提案がなされているが、従来の高減衰性ゴム組成物では、高活性カーボンブラックやその他の減衰性向上成分を使用しているため、長期間の使用により耐久性、耐へたり性が悪化するという問題がある。

【0004】例えば、特願平11-364323号では、天然ゴム50～90重量%と、ブタジエン部におけるビニル基含有量が45重量%以上のスチレンブタジエ

ンゴム50～10重量%とからなるゴム成分100重量部に対して、硫黄2.5～5重量部と、ヨウ素吸着量が20～50mg/gのカーボンブラックを配合することにより、低いレベルの動倍率を維持しつつ、かつ、減衰係数を増大させている。しかしながら、この配合では、減衰係数を大きくするために、上記のスチレン・ブタジエンゴムを配合したことにより、疲労耐久性・耐へたり性が悪化し、実際に防振ゴム部材として使用する場合、耐久条件が厳しい製品では使用できない場合もある。

【0005】本発明は、上記の問題点を鑑みてなされたものであり、長期間の使用においても、耐久性を損なうことなく、耐へたり性を改善することができるゴム組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の点を鑑みて鋭意検討していく中で、天然ゴム系のゴム組成物に特定の金属石鹸を配合することにより、耐久性を損なうことなく、耐へたり性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、天然ゴム単独又は天然ゴムと不飽和結合を持つ合成ゴムからなるゴム成分と、水酸基を持つ有機酸金属石鹸と、を含有するゴム組成物に関するものである。

【0008】本発明はまた、天然ゴム単独又は天然ゴムと不飽和結合を持つ合成ゴムからなるゴム成分と、ゲル化能力を持つ金属石鹸と、を含有するゴム組成物に関するものである。

【0009】本発明は更に、これらゴム組成物を用いてなる防振ゴム部材に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0011】本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分は、天然ゴム単独、又は、天然ゴムと不飽和結合を持つ合成ゴムとを併用してなる。不飽和結合を持つ合成ゴムとしては、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、イソプレンゴム（IR）、クロロプレンゴム（CR）等のジエン系合成ゴム、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム（EPDM）、ウレタンゴム（U）、シリコーンゴム（Q）、アクリルゴム（ACM、ANM）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、アクリレートブタジエンゴム（ABR）などが挙げられ、その中でもジエン系合成ゴムが好適である。これらのゴムは、1種のみで天然ゴムと混合しても、また、2種以上を組み合わせで天然ゴムと混合してもよい。

【0012】天然ゴムと上記不飽和結合を持つ合成ゴムとを併用する場合、両者の配合割合は、天然ゴム50～95重量%、不飽和結合を持つ合成ゴム50～5重量%とすることが好適である。

【0013】本発明のゴム組成物において上記ゴム成分に配合される金属石鹸は、水酸基を持つ有機酸の金属塩である。ゴム組成物において一般的に使用されているステアリン酸等の飽和脂肪酸は、架橋反応において亜鉛華とのコンプレックスを形成し、このコンプレックスは更に加硫促進剤ともコンプレックスを形成することで、架橋反応を進行させる。本発明で用いる水酸基を持つ有機酸金属石鹸は、常温において粘稠な液体または固体であるが、上記脂肪酸と同様にコンプレックスを形成して架橋反応に寄与すると考えられる。その際、水酸基によりスコッチ安定性は増すが、加硫反応は阻害されない。そして、この水酸基が水素結合を形成することによる粘稠性と、ゴム成分の炭化水素中に容易に分散しゲルを形成する特性のため、常温から高温での耐へたり性（即ち、圧縮永久歪み特性）が改良されるものと考えられる。なお、かかるゲル化能力を持つ金属石鹸であれば、上記した水酸基を持つ有機酸金属石鹸に限定されることなく使用可能である。

【0014】上記金属石鹸において、有機酸としては、脂肪酸、特に炭素数4以上の脂肪酸が好適である。炭素数3以下の脂肪酸では、加硫反応が阻害されてしまう場合がある。なお、脂肪酸は、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸のいずれでもよい。該有機酸は、炭素鎖に単一の水酸基を持つ脂肪酸であってもよいが、ゲル化能力を高めるという観点より、炭素鎖に複数の水酸基を持つ脂肪酸を用いることが好適であり、より好ましくは水酸基を3以上持つ脂肪酸を用いることである。有機酸と結合する金属としては、Al、Ca、Co、Fe、Mn、Zr、Pb、Zn等が挙げられる。かかる金属の含有量は5重量%以上であることが好適である。

【0015】上記金属石鹸として、具体的には、アルドン酸又はアルキルアルドン酸の金属塩を用いることが好適である。アルドン酸は、アルデヒド基を持つ単糖であるアルドース（アルドトリオース、アルドテトロース、アルドペントース、アルドヘキソースなど）のアルデヒド基を緩やかに酸化して得られるポリヒドロキシモノカルボン酸であり、このアルドン酸の金属塩、及び、側鎖にアルキル基を有するアルキルアルドン酸の金属塩が好適に用いられる。該アルキル基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。金属石鹸として、より具体的にはヘキソ酸、特に2-エチルヘキソ酸の、Al、Ca、Co、Fe、Mn、Zr、Pb、Zn等の金属塩が挙げられ、ゲル化能力の強さから特に2-エチルヘキソ酸のZn塩及びAl塩が好適である。

【0016】この金属石鹸は、ゴム成分100重量部に対して0.5～10重量部配合することが好ましく、より好ましくは1～5重量部配合することである。0.5重量部未満では添加効果が小さく、また、10重量部を越えると、加硫反応を阻害したり、高温での耐へたり性

が悪化したりする場合がある。

【0017】本発明のゴム組成物においては、平均粒子径80nm以下のカーボンブラックを含有することが好ましい。かかる特定のカーボンブラックを添加することにより、高減衰性を付与することができ、防振ゴム組成物として効果的に用いることかできる。該カーボンブラックは、ゴム成分100重量部に対して10～80重量部配合することが好適である。

【0018】また、このような特定のカーボンブラックを添加する代わりに、他の減衰性向上剤を添加することもできる。減衰性向上剤としては、オレフィン系石油樹脂、脂肪族・芳香族共重合樹脂、フェノール樹脂、ロジン、ロジンのエステル、及びシクロペンタジエン系樹脂等の樹脂、ブローンアスファルトなどが挙げられる。かかる減衰性向上剤は、ゴム成分100重量部に対して2～30重量部配合することが好適である。

【0019】本発明のゴム組成物には、通常、上記各成分の他に、硫黄、亜鉛華、加硫促進剤が添加され、更に、プロセスオイル、ワックス、老化防止剤等の各種添加剤を必要に応じて添加することができる。そのうち、硫黄は、ゴム100重量部に対して0.5～5重量部配合することが好ましく、また、亜鉛華は、ゴム100重量部に対して2～10重量部配合することが好ましい。

【0020】上記加硫促進剤としては、チアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤が挙げられる。かかる加硫促進剤は、ゴム100重量部に対して0.5～5重量部配合することが好ましい。

【0021】本発明の防振ゴム部材は、以上説明したゴム組成物を公知の方法で加硫成形して得られるものであり、自動車等の各種車両、建築構造体の床、機械などにおいて振動や騒音を吸収するために用いられる各種の防振ゴム部材に適用することができる。本発明では、その中でも特に、耐久条件の厳しい車両用防振ゴム部材に適用することが好適である。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0023】（実施例1及び比較例1）ゴム成分として天然ゴム（RSS#3）を用い、これに平均粒子径65nmのカーボンブラック（商品名：シーストV、東海カーボン社製）と各種添加剤を、下記表1に示すとおりに配合して、実施例1と比較例1の防振ゴム組成物を調製した。その際、実施例1では、金属石鹸として2-エチルヘキソ酸の亜鉛塩（Zinc 2-ethyl hexoate、金属含有量=18重量%）を2重量部添加し、比較例1では、金属石鹸の代わりに通常用いられるステアリン酸を2重量部添加した。なお、表中の（*1）は、商品名：サントフレックス13（フレキシス社製）、（*2）は、商品

名：アンチゲンRD（住友化学社製）、(*3)は、3号亜鉛華（三井金属社製）、(*4)は、N-シクロヘキシル-2-ペンゾチアゾールスルフェンアミド（商品名：ノクセラーNS-P、大内新興化学社製）、(*5)は、テトラメチルチウラムモノスルフィド（商品名：ノクセラーTS、大内新興化学社製）、(*6)は、商品名：サントガードPVI（フレキシス社製）である。

【0024】得られた各防振ゴム組成物について、ムーニー粘度、スコーチを測定するとともに、加硫特性を評価した。また、各組成物のゴム物性を評価するために所定寸法のテストピースを加硫成形（150℃×20分間）し、ゴム硬度、100%モジュラス、300%モジュラス、破断強度、破断伸び、引裂強さ、圧縮永久歪み、耐久性（伸張疲労性）、静バネ定数、動バネ定数、 $\tan \delta$ 、動倍率（動バネ定数/静バネ定数）を測定した。結果を下記表1に示す。

【0025】なお、ムーニー粘度とスコーチは、JIS K 6300に準じて測定した。

【0026】また、ゴム硬度はJIS K 6253、モジュラス、破断強度及び破断伸びは、JIS K 6251、引裂強さはJIS K 6252、圧縮永久歪みはJIS K 6262に、それぞれ準ずる方法により行った。その際、圧縮永久歪みについては、圧縮時の熱処理条件として、高温（70℃×22時間）と低温（40℃×168時間）の2種類の条件について測定した。表には、圧縮永久歪み率（%）と、比較例1の圧縮永久歪みを100とした指数表示とで表している。

【0027】更に、耐久性については、長さ40mm、幅5mm、厚さ0.5mmのテストピースを、振動数5

Hzで60%と100%でそれぞれ伸張させ、破断するまでの回数を測定した。

【0028】また、静バネ定数、動バネ定数、 $\tan \delta$ については、直径50mm、高さ25mmのテストピースを用いて測定した。その際、静バネ定数では、せん断方向への荷重を2kN～1kNとした。また、動バネ定数及び $\tan \delta$ では、せん断方向に±25%の変位を振動数5Hzで加えた。

【0029】（実施例2及び比較例2）ゴム成分として天然ゴム（RSS#3）を用い、これに上記カーボンブラックと各種添加剤を、下記表1に示すとおりに配合して、実施例2と比較例2の防振ゴム組成物を調製した。そして、得られた各ゴム組成物について、実施例1及び比較例1と同様に、各ゴム物性を測定した。なお、圧縮永久歪みについては、圧縮永久歪み率（%）と、比較例2の圧縮永久歪みを100とした指数表示とを示している。

【0030】（実施例3及び比較例3）ゴム成分として天然ゴム（RSS#3）とブタジエンゴム（商品名：ネオシスBR60、エニケム社製）を用い、これに上記カーボンブラックと各種添加剤を、下記表1に示すとおりに配合して、実施例3と比較例3の防振ゴム組成物を調製した。そして、得られた各ゴム組成物について、実施例1及び比較例1と同様に、各ゴム物性を測定した。なお、圧縮永久歪みについては、圧縮永久歪み率（%）と、比較例3の圧縮永久歪みを100とした指数表示とを示している。

【0031】

【表1】

		比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3	実施例 3
配 合	天然ゴム	100	100	100	100	80	80
	ブタジエンゴム					20	20
	カーボンブラック	40	41	60	62	35	36
	プロセスオイル	5	5				
	ワックス	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤6C (*1)	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤RD (*2)	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華 (*3)	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2		2		2	
	2-エチルヘキサン酸の亜鉛塩		2		2		2
	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	1.2	1.2
	加硫促進剤NS (*4)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
	加硫促進剤TS (*5)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
	加硫遅延剤 (*6)	0.2	0.2	0.2	0.2		
ムーニー粘度(100°C)		52	56	85	74	57	63
スコーチ(125°C)t5		31	35	25	24	20	21
t35		33	38	27	25	22	24
加硫 特性	ML (dNm)	1.7	1.7	2.3	2.8	2.1	2.2
	MH (dNm)	11.6	11.3	17.0	18.1	14.6	14.4
	t50 (min)	7.6	8.8	6.7	7.1	5.7	6.5
	t90 (min)	9.7	10.9	8.6	8.9	7.5	8.4
硬さ Ha		46	45	59	59	52	52
100%モジュラス (MPa)		1.5	1.4	2.9	2.9	2.0	1.9
300%モジュラス (MPa)		7.4	7.0	14.9	15.6	9.5	9.4
破断強度TB (MPa)		26.6	27.1	23.5	24.5	22.2	18.8
破断伸びEB (%)		610	650	480	490	530	470
引裂強度TR (kN/m)		45	45	51	46	50	48
圧縮永 久歪み	70°C×22hrs (%)	19.0	17.0	18.2	16.5	13.1	12.0
	(指数)	100	89	100	91	100	92
	40°C×168hrs (%)	14.1	11.7	12.2	10.0	10.3	8.6
	(指数)	100	83	100	82	100	83
耐久性	60%伸張 (万回)	83	82	38	42	210	470
	100%伸張 (万回)	11	13	10	10	16	19
静パネ定数 (kg/mm)		12.0	11.9	21.0	20.9	16.2	16.1
動パネ定数 (kg/mm)		15.5	15.3	25.9	26.0	20.0	20.1
tan δ		0.053	0.053	0.076	0.075	0.065	0.065
動倍率		1.29	1.29	1.23	1.24	1.24	1.25

【0032】結果は表1に示すとおりであり、比較例1～3のゴム組成物に比べて、実施例1～3のゴム組成物では、高減衰性を維持したまま、耐久性を損なうことなく、常温から高温域での耐へたり性（圧縮永久歪み特性）が改良されていた。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、水酸基含有の有機酸金属石鹸を用いることにより、高減衰性を維持したまま、長期間の使用においても、耐久性を損なうことなく、常温から高温域で低へたり性を有するゴム組成物及び防振ゴム部材が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F 1 6 F 1/36
15/08

識別記号

F I

F 1 6 F 1/36
15/08

(参考)

C
D

(72)発明者 大原 利一郎

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 3J048 AA01 BA01 BB03
3J059 AB07 AB11 BA41 BC06 BC19
EA06 GA01
4J002 AC01W AC02X AC03X AC06X
AC07X AC08X AC09X AC11X
BB15X BG04X CK00X CP03X
DA037 EG016 EG036 EG046
FD020 FD146 FD150 FD200
FD207 GL00 GM00 GN00